

D2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-290702

(43)Date of publication of application : 26.10.1999

(51)Int.Cl.

B01J 47/12

B01D 46/00

B01D 53/04

B01D 53/34

(21)Application number : 10-097215

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 09.04.1998

(72)Inventor : TAKAOKA KAZUCHIYO
HYODO KENJI
MATSUBAYASHI TATSURO
EBIHARA ISAO

(54) CHEMICAL FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive chemical filter for efficiently removing a harmful ionic material.

SOLUTION: In the chemical filter for removing the harmful ionic material, non-woven fabric constituting the chemical filter is a non-woven fabric composed of polyolefin fiber manufactured by a melt blow method and having $\leq 10 \mu\text{m}$ average fiber diameter, a non-woven fabric manufactured by forming a web from polyolefin fiber having $\leq 10 \mu\text{m}$ average fiber diameter and using a hydroentanglement method and a non-woven fabric manufactured by integrally laminating by hot press-bonding at least ≥ 2 layers of a web formed from polyolefin fiber having $\leq 10 \mu\text{m}$ average fiber diameter by melt blow method and a web formed from polyolefin having $\leq 50 \mu\text{m}$ average fiber diameter by span bond method or the staple fiber web, and ion exchange ability is imparted to the non-woven fabric by an ultraviolet graft method to solve the problems.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-290702

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 0 1 J 47/12

B 0 1 J 47/12

E

B 0 1 D 46/00

B 0 1 D 46/00

Z

53/04

53/04

A

53/34

53/34

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-97215

(22) 出願日

平成10年(1998)4月9日

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 高岡 和千代

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(72) 発明者 兵頭 建二

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(72) 発明者 松林 達朗

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケミカルフィルター

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、低コストでかつ有害なイオン性物質を効率よく除去するケミカルフィルターを提供することにある。

【解決手段】有害なイオン性物質を除去するケミカルフィルターにおいて、該ケミカルフィルターを構成する不織布が、メルトブロー法によって作製された平均繊維径が $10\mu\text{m}$ 以下のポリオレフィン繊維よりなる不織布であり、またメルトブロー法によって平均繊維径が $10\mu\text{m}$ 以下のポリオレフィン繊維によりウェブが形成され、水流交絡法によって作製された不織布であり、更にメルトブロー法によって平均繊維径が $10\mu\text{m}$ 以下のポリオレフィン繊維により作製されたウェブと、平均繊維径が $50\mu\text{m}$ 以下のスパンボンド法によって作製されたウェブ或いは短繊維ウェブとの少なくとも2層以上が熱圧着により積層一体化された不織布であり、紫外線グラフト法によってイオン交換能が付与されたことを特徴とするケミカルフィルターによって上記問題を解決した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有害なイオン性物質を除去するケミカルフィルターにおいて、該ケミカルフィルターを構成する不織布が、メルトブロー法によって作製された平均繊維径が10 μ m以下のポリオレフィン繊維よりなる不織布であり、紫外線グラフト法によってイオン交換能が付与されたことを特徴とするケミカルフィルター。

【請求項2】 有害なイオン性物質を除去するケミカルフィルターにおいて、該ケミカルフィルターを構成する不織布が、メルトブロー法によって平均繊維径が10 μ m以下のポリオレフィン繊維によりウェブが形成され、水流交絡法によって作製された不織布であり、紫外線グラフト法によってイオン交換能が付与されたことを特徴とするケミカルフィルター。

【請求項3】 有害なイオン性物質を除去するケミカルフィルターにおいて、該ケミカルフィルターを構成する不織布が、メルトブロー法によって平均繊維径が10 μ m以下のポリオレフィン繊維により作製されたウェブと、平均繊維径が50 μ m以下のスパンボンド法によって作製されたウェブ或いは短繊維ウェブとの少なくとも2層以上が熱圧着により積層一体化された不織布であり、紫外線グラフト法によってイオン交換能が付与されたことを特徴とするケミカルフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有害なイオン性物質を除去するケミカルフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】イオン交換体を用いて気相中の有害ガスを除去しようとする試みは、特開昭47-25082号公報や特開昭47-33059号公報に述べられてる。更にこの考えを発展させて、気相中でも素早く有害物イオンを除去するために、イオン交換体として50 μ m以下の繊維直径をもつイオン交換繊維を提案したのが特公昭55-33925号公報である。しかしこの公報ではイオン交換繊維の作製方法として、化学処理により或いは繊維製造時にモノマーを共重合してとあり、具体的にはノボラック樹脂を紡糸した繊維を主体してホルマリンと反応させてフェノール性水酸基に基づくイオン交換能を得る方法と、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体よりなる繊維でニトリル基の加水分解によってカボキシ基を得る方法が明記されているが、その他の方法には言及してはいなかった。またこの公報では繊維径を規定して不織布、編地、織物或いは紙状として使用すると
40 言及しているものの、具体的にどのような不織布、編地、織物或いは紙が適切であるか、またその作製方法はどのようなものが適切であるかは述べられていなかった。

【0003】一方イオン交換繊維の作製方法としては特公平7-116307号公報には気体状無水硫酸で処理
50

してスルホン酸基を繊維などの基材表面に導入する方法が記載されている。しかし気体状無水硫酸で処理すると繊維強度が低下して不織布やシートの強度が低下したり、着色してしまうという欠点があった。

【0004】更に特公平6-20554号公報には電離性放射線を不織布等に照射した後に重合性モノマーを表面にグラフト重合させる方法が記載されている。電離放射線としては具体的には α 線や電子線が好ましいとあるが、これらの高エネルギー放射線は出力装置や照射装置が大きくなり、また漏洩する高エネルギー放射線への配慮も十二分に行う必要があった。更なる問題として、放射線を照射した不織布の表面に活性点が失活しないように、またグラフトされるべき単量体を気相中にてグラフト反応を行うために、製造コストを大きく引き上げてしまうという問題があった。

【0005】これらの製造上の諸問題を解決するべく特表平6-509208号公報には紫外線照射を用いて、ポリオレフィン繊維上へ素早く、効果的にグラフト重合を行う方法が述べられている。ポリプロピレン、ポリエチレン或いはこれらの複合物等のポリオレフィン、低価格であり、また耐酸性や耐アルカリ性に特に優れているために、アルカリ二次電池など高アルカリ性雰囲気下等での取り扱いには適当である。しかしこの公報では、高分子シートとして繊維径10 μ m以下のポリオレフィン繊維で構成された不織布が好ましいとあるのみで、ケミカルフィルターとしての特徴を生かすために不織布には言及していなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、低コストでかつ有害なイオン性物質を効率よく除去するケミカルフィルターを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは検討した結果、有害なイオン性物質を除去するケミカルフィルターにおいて、該ケミカルフィルターを構成する不織布が、メルトブロー法によって作製された平均繊維径が10 μ m以下のポリオレフィン繊維よりなる不織布であり、紫外線グラフト法によってイオン交換能が付与されたことを特徴とするケミカルフィルター。また該ケミカルフィルターを構成する不織布が、メルトブロー法によって平均繊維径が10 μ m以下のポリオレフィン繊維によりウェブが形成され、水流交絡法によって作製された不織布であり、紫外線グラフト法によってイオン交換能が付与されたことを特徴とするケミカルフィルター。更に該ケミカルフィルターを構成する不織布が、メルトブロー法によって平均繊維径が10 μ m以下のポリオレフィン繊維により作製されたウェブと、平均繊維径が50 μ m以下のスパンボンド法によって作製されたウェブ或いは短繊維ウェブとの少なくとも2層以上が熱圧着により積層一体化された不織布であり、紫外線グラフト法によって

イオン交換能が付与されたことを特徴とするケミカルフィルターによって上記問題を解決した。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。メルトブロー法によって作製される不織布は連続的に形成される長繊維でウェブが構成されるため目付量、厚みが均一でしかもピンホールが発生し難いという特徴を持つ。更に製造工程が熱溶解させた樹脂を、ノズルから押し出し、繊維状にして吹き付けてウェブを形成させるために、繊維製造工程での不純物の混入がなく、繊維断面もほぼ円形状へのコントロールが可能で低い通気抵抗を持つ基材の作製が可能になる。

【0009】例えば、オリフィス径が0.1から0.5mmで、ピッチ0.6から1.2mmで配列したノズルピースを使用し、このノズルピースを温度220から350℃程度に加熱した後、一つのオリフィスあたり、毎分0.05から1.5gの樹脂を吐出する。この吐出した樹脂に対し、230から360℃に加熱した空気を0.1から12m³量作用させて、繊維状とし、更に繊維を極細化する。このように作製された繊維はネットや多孔板で捕集して、繊維ウェブを得る。

【0010】繊維ウェブは、そのままケミカルフィルター用の基材不織布として用いることもできるが、ウェブ強度を増加させるために、熱カレンダー法や熱エンボス法等の加熱処理を行い繊維間の熱融着性を付与したり、後述するように水流交絡法や他の不織布との2層以上の張り合わせ等が可能である。熱カレンダー法とは60℃から180℃程度に加熱したロールに張力をかけながらウェブを通す方法で、熱エンボス法とは100℃から200℃程度に加熱したエンボスロールによってウェブに熱圧を加え、エンボス点で熱融着をする方法である。

【0011】メルトブロー法によって作製される平均繊維径は10μm以下が好ましく、特に0.2から5μmが特に好ましい。平均繊維径が10μmを越えると得られた不織布の最大孔径が大きくなりすぎて、フィルターとしての性能に問題を来す。また平均繊維径が0.1μmを切るとウェブ強度が低下してくるが、これに対してはスパンボンド法によって作製した不織布或いは短繊維ウェブ等の張り合わせによってその強度を保つことができる。

【0012】ケミカルフィルターに用いられるメルトブロー法によって作製された不織布の目付量は、5g/m²以上100g/m²以下が適当である。目付量が100g/m²を越えると最大孔径は大きくは変化せずに通気抵抗のみ上昇し、5g/m²を低下すると最大孔径のばらつきが大きくなり有害イオン性物質の除去の初期効果が低下する。更に空隙率は90%程度のものが望ましい。

【0013】本発明のメルトブロー法によって作製された不織布はポリオレフィン繊維よりなる。ポリオレフィ

ン繊維とはポリエチレン、ポリプロピレン或いはこれらの混合物、複合物を主体とする樹脂よりなる繊維である。ポリオレフィン繊維は耐酸性、耐アルカリ性に特に優れた繊維であり、有害なイオン性物質を除去するケミカルフィルターには特に適した繊維である。

【0014】紫外線グラフト法とは基本的に、紫外線によって繊維上にラジカルを生成する方法、紫外線を吸収する活性基をもつ繊維を利用する方法、増感剤を通じて繊維上にラジカルを形成する方法が知られている。しかし放射線に比べ紫外線はエネルギーが小さいために、工業的に重要な方法としては最後の2つの方法で、特に最後の方法は低コストで紫外線グラフトができるので重要である。

【0015】紫外線グラフト法で用いられる増感剤とは、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ジエトキシアセトフェノン、アシロキシムエステル、塩素化アセトフェノン、ヒドロキシアセトフェノン、アシルフォスフィンオキサイド等のアセトフェノン構造を持つ増感剤、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ジベンゾスベロン、2-エチルアンスラキノン、イソブチルチオキサノン、ベンジル等のチオキサノン構造を持つ増感剤、ベンゾイルベルオキシド等の過酸化物、Fe³⁺、Ce⁴⁺、UO₂²⁺等の金属イオン等が用いることができる。

【0016】増感剤を用いた紫外線グラフト法とは、グラフトさせるべき単量体と増感剤を溶解した溶液中に不織布を含浸させ、脱酸素の条件下で紫外線を照射して行われる。この時に照射される紫外線は400nm以下200nm以上の近紫外線の領域の光で、増感剤がこの光を受けて励起し、繊維の構成材料であるポリオレフィンから水素を引き抜きラジカルを形成する。生成したラジカルは単量体と反応し、グラフト点となる。反応した単量体は次々他の単量体と反応し、グラフト点で化学的に結合したグラフトされたポリマーとなる。その後グラフトされていない単量体、オリゴマー、ポリマーを除去して、紫外線グラフト法は完了する。脱酸素の条件下とは雰囲気アルゴンや窒素による置換や減圧下として重合の阻害要因となる酸素を除去する方法で、コスト的には窒素置換が簡便である。

【0017】単量体と増感剤を溶解する溶液とは、水を含む高沸点溶媒が適当である。特に水は重合阻害要因もなく、用いられる紫外線にも透明であるので有効である。高沸点溶媒とはシクロヘキサノン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、エチレンカーボネイト等沸点が80℃以上の溶媒が適切である。

【0018】単量体と増感剤の比率は50:1から500:1、好ましくは100:1から300:1が適切である。増感剤の比率が大きくなるとグラフト点は増加するが、未グラフト状態のオリゴマー、ポリマーが増加し

て好ましくなく、また増感剤の比率が小さすぎるとグラフト点が少なくなり、グラフト量が低下する。グラフト量とは作製されたケミカルフィルターの重量あたり、イオン交換能を有する官能基がどの程度グラフトされたかを示す量で、通常0.01mmol/gから20mmol/g程度、好ましくは0.1mmol/gから10mmol/g程度である。

【0019】紫外線グラフト法に用いられる単量体とは、繊維上に発生したラジカルによって直ちに重合してグラフトされる必要がある。またイオン交換能を有する必要があるが、イオン交換能を付与する方法には二つの方法がある。一つはイオン交換能を有する単量体を直接グラフトする方法と、反応性官能基を持つ単量体をグラフトし、その後にイオン交換能を有する官能基を化学結合させる方法である。前者としては、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、メタクリル酸2-スルホエチル、ビニルベンジルスルホン酸、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ビニルベンジルメチルアンモニウム、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、モノホリノエチルメタクリレート、ビニルピリジン、ビニルベンジルトリエチルアミン、ビニルベンジルチオール等のカルボン酸、スルホン酸、リン酸、1級アンモニウム、2級アンモニウム、3級アンモニウム、チオール基を持つ単量体を利用することができる。

【0020】後者としては、カルボン酸や水酸基、グリシジル基、アミノ基、シアノ基、ハロゲン等の官能基をあらかじめ紫外線グラフトしておき、その後に脱水反応や付加反応或いは置換反応、加水分解等によって望まれる官能基を導入する方法がある。

【0021】本発明におけるメルトブロー法によって作製された不織布は、その後水流交絡法によって不織布強度の増大させることができる。水流交絡法とは不織布のある面から水流を噴射し、不織布を構成する繊維を3次元に交絡させ、強度を発現させる方法である。具体的には10から250kg/cm²、好ましくは50から250kg/cm²の圧力で、10から500μmの径で、10から1500μmの間隔で配置されたノズルから水を不織布に噴霧して繊維を交絡させる。この時の加工速度は5から200m/分が望ましい。水流交絡法では不織布も多層に加工することもできる。

【0022】本発明におけるメルトブロー法によって作製された不織布は、平均繊維径が50μm以下のスパン

が50μm以下の短繊維ウェブと積層することができる。スパンボンド法とは一定のサイズのノズルから溶融した樹脂を押し出して繊維としたものであるが、メルトブロー法に比べて小さな繊維径の繊維は吐出できず、通常10μmから50μmの平均繊維径が適当である。50μmを越えるとネット状となり繊維間の相互作用が低下してくるために逆にシートの強度が低下して好ましく、また10μm以下のスパンボンド法によるウェブは基本的にメルトブロー法によるウェブと等しくなる。更に好ましくは15から40μmの平均繊維径が好ましい。スパンボンド法はまた長繊維で構成されるために、この平均繊維径で用いればシート強度が高くなる。このウェブとメルトブロー法で作製されたウェブを組み合わせると積層一体化した不織布はシート強度が高くピンホールの発生が少なくなる。

【0023】同様に50μm以下の短繊維ウェブとメルトブロー法で作製されたウェブを組み合わせてもシート強度の高い不織布が得られる。スパンボンド法にウェブと同様に、この場合でも平均繊維径は好ましくは15から40μmが好ましい。この短繊維ウェブは湿式抄造法、カート法、ニードルパンチ法等によって作製される。これらのシートは2層以上熱圧によって積層一体化される。積層一体化された不織布は、その後紫外線グラフト法によってイオン交換能が付与されて、ケミカルフィルターとなり、有害イオン性物質を除去するために使用される。

【0024】ケミカルフィルターによって除去されるべき有害なイオン性物質とは、半導体等の製造工程においては、気相中のアンモニア、塩化水素、フッ化水素、硫酸等である。また他の工業的分野では、気相中のアンモニア、トリメチルアミン、塩化水素、次亜塩素酸、窒素酸化物、硫酸酸化物等がある。またこのケミカルフィルターは水中でも利用できて、重金属、更にカルシウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、鉄等の金属イオンも除去することができる。

【0025】

【実施例】以下、実施例により更に本発明を詳細に説明するが、本発明の趣旨を超えない限り、これらに限定されるものではない。

【0026】実施例1

メルトブロー法によって平均繊維径2μmのポリプロピレンよりなり、目付量60g/m²の不織布(1)を作製した。この不織布(1)に、アクリル酸180重量部、ベンゾフェノン1重量部、純水220重量部を混合し、含浸した。含浸した不織布(1)を窒素雰囲気下において、赤外線をカットした120w高圧水銀ランプを10秒照射し紫外線グラフトを行った。この後温水とメタノールにて十分に洗浄し、未反応のモノマー、オリゴマー、ポリマーを除去しケミカルフィルター(1)を得た。

【0027】作製されたケミカルフィルター(1)の通気量は $2.6 \text{ cm}^3 / (\text{cm}^2 \times \text{sec})$ 、引っ張り強度はマシンディレクションで 1.5 kgf/cm であった。また重量法によってグラフトされたカルボン酸の量を推定したところ 4 mmol/g であった。このケミカルフィルター(1)を面流速 $1.2 \text{ cm} / (\text{cm}^2 \times \text{sec})$ において 20 ppm のアンモニアを含む空気を通過させたところ、その除去能力は 83% であった。

【0028】実施例2

メルトブロー法によって平均繊維径 $1.2 \mu\text{m}$ のポリプロピレンよりなり、目付量 30 g/m^2 のウェブを作製した。このウェブを2枚重ねて 160 kg/cm^2 の水圧によって水流交絡を両面から2回行い不織布(2)を得た。この不織布(2)に、アクリル酸180重量部、ベンゾフェノン1重量部、純水220重量部を混合し、含浸した。含浸した不織布(2)を窒素雰囲気下において、赤外線をカットした 120 W 高圧水銀ランプを10秒照射し紫外線グラフトを行った。この後温水とメタノールにて十分に洗浄し、未反応のモノマー、オリゴマー、ポリマーを除去しケミカルフィルター(2)を得た。

【0029】作製されたケミカルフィルター(2)の通気量は $2.2 \text{ cm}^3 / (\text{cm}^2 \times \text{sec})$ 、引っ張り強度はマシンディレクションで 1.8 kgf/cm であった。また重量法によってグラフトされたカルボン酸の量を推定したところ 5 mmol/g であった。このケミカルフィルター(2)を面流速 $1.2 \text{ cm} / (\text{cm}^2 \times \text{sec})$ において 20 ppm のアンモニアを含む空気を通過させたところ、その除去能力は 92% であった。

【0030】実施例3

メルトブロー法によって平均繊維径 $1 \mu\text{m}$ のポリプロピレンよりなり、目付量 50 g/m^2 のウェブ(a)を作製した。更にスパンボンド法によって平均繊維径 $15 \mu\text{m}$ の目付量 15 g/m^2 よりなるウェブ(b)を作製した。2枚のウェブ(b)によって両側にウェブ(a)を挟み込み、温度 150°C によってエンボス法によって積層一体化し不織布(3)を得た。この時のエンボス面積*

*は 20% であった。この不織布(3)をアクリル酸180重量部、ベンゾフェノン1重量部、純水220重量部を混合し、不織布(3)に含浸した。含浸した不織布(3)を窒素雰囲気下において、赤外線をカットした 120 W 高圧水銀ランプを10秒照射し紫外線グラフトを行った。この後温水とメタノールにて十分に洗浄し、未反応のモノマー、オリゴマー、ポリマーを除去しケミカルフィルター(3)を得た。

【0031】作製されたケミカルフィルター(3)の通気量は $2.8 \text{ cm}^3 / (\text{cm}^2 \times \text{sec})$ 、引っ張り強度はマシンディレクションで 3.2 kgf/cm であった。また重量法によってグラフトされたカルボン酸の量を推定したところ 3.6 mmol/g であった。このケミカルフィルター(3)を面流速 $1.2 \text{ cm} / (\text{cm}^2 \times \text{sec})$ において 20 ppm のアンモニアを含む空気を通過させたところ、その除去能力は 85% であった。

【0032】比較例

平均繊維径 $2 \mu\text{m}$ 、長さ 50 mm のポリプロピレンよりなる繊維をカート法によって目付量 60 g/m^2 のウェブを得た。このウェブの両側に実施例3で得られたウェブ(3)を両側から挟み込み、 160°C の温度によってエンボス加工を施し積層一体化して不織布を得た。エンボス面積は 20% であった。この不織布を実施例1と同様に紫外線グラフトを施し、ケミカルフィルターを得た。

【0033】作製されたケミカルフィルターの通気量は $2.9 \text{ cm}^3 / (\text{cm}^2 \times \text{sec})$ 、引っ張り強度はマシンディレクションで 3.6 kgf/cm であった。また重量法によってグラフトされたカルボン酸の量を推定したところ 4 mmol/g であった。このケミカルフィルターでは面速度 $1.2 \text{ cm} / (\text{cm}^2 \times \text{sec})$ の流速において 20 ppm のアンモニアを含む空気を通過させたところ、その除去能力は 61% であった。

【0034】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明によれば、低コストでかつ有害なイオン性物質を効率よく除去するケミカルフィルターを得ることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 海老原 功

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内